⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭64-29843

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

砂公開 昭和64年(1989)1月31日

G 03 C 7/42

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全42頁)

②発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

②特 頭 昭62-185030

②出 願 昭62(1987)7月24日

⑫発 明 者 守 本

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会

社内

⑫発 明 者 藤田 佳 弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会

社内

⑩出 願 人 富士写真フィルム株式 会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光 材料の処理方法

2. 特許請求の範囲

像露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を下記一般式(1)で表わされる化合物の少なくとも一種の存在下において、漂白処理または漂白定着処理を行なうことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

一般式(1)

(nは1または2を表わし、R, は炭素数3以上20以下の環境基を表わし、Aはヘテロ環を完成させるための有機基を表わし、X⁹ はアニオンを表わす。ただし、分子内塩のときはX⁹ は必要がない。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は露光されたハロゲン化银カラー写真感 光材料(以下カラー感光材料という)を現像、漂 白、定着する現像処理方法(以下単に処理という) に関するものであり、特に漂白作用を促進して、 処理時間を短縮化するとともに充分な漂白を行っ て西質の良好なカラー写真画像を形成することが できる改良された現像処理方法に関するものである。

(従来の技術)

一般に、カラー感光材料の処理の基本工程は、 発色現像工程と脱銀工程である。すなわち、露光 されたハロゲン化銀カラー写真材料を、発色現像 工程に入れる。ここでは、発色現像主策によりハ ロゲン化銀が選元されて银を生ずるとともに、酸 化された発色現像主策は発色剤と反応して色素の 画像を与える。しかるのちに、カラー写真材料を 脱級工程に入れる。ここでは、酸化剤(漂白剤と 通称する)の作用により前の工程で生じた銀が酸 化されたのち、定者剤と通称される銀イオンの措化剤によって溶解され、除かれる。したがって、これらの工程を経た写真材料には色素画像のみが像出来上がる。実際の現像処理は、上記の発色の現像の写真的、物理的品質を保つため、あるいは重像の保存性を良くするため等の補助的な工程を含んでいる。たとえば、処理中の感光層の過度の軟化を防ぐための硬膜浴、現像反応を効果的に停止さるいは支持体のバッキング層を除くための脱膜浴などが挙げられる。

また上記した脱銀工程も、漂白浴と定着浴をそれぞれ別浴として二工程で行なう場合と、迅速処理化、省力化を目的として処理工程をより簡略化し、漂白剤と定着剤を共存させた漂白定着浴により一工程で行なう場合とがある。

近年カラー写真感光材料において、処理の迅速 簡略化と環境汚染防止が要請されている観点から、 第2鉄イオン錯塩(例えば、アミノボリカルボン

ロゲン化銀の現像で生成された銀の漂白を阻害する問題が生じる。

第2 鉄イオン錯塩以外の漂白剤としては、過破酸塩が知られており、通常、過硫酸塩を塩化物を含有させて漂白液として使用される。しかしながら、過硫酸塩を用いた漂白液の欠点は、第2 鉄イオン錯塩よりさらに漂白力が弱く、漂白するのに著しく長時間を有することである。

一般に公害性又は機器に対する腐食性のない源 白剤は漂白力が弱いという関係があり、それ故に 漂白力の弱い源白剤、特に第2鉄イオン錯塩又は 過硫酸塩を使用した漂白液もしくは漂白定者液の 漂白能力を増加させることが望まれている。

従来、エチレンジアミンテトラ酢酸鉄塩の如き 第2鉄イオン錯塩を源白剤とする源白液もしくは 源白定着液の源白能力を高める手段として種々の 源白促進剤を処理浴に添加することが提案されて いる。

例えば米国特許第3893858号明細書、英国特許第138842号明細書、特開昭53-1

酸第二鉄イオン譜塩、等、とくにエチレンジアミンテトラ酢酸鉄(Ⅲ)錯塩)を主体とした漂白処理方法が主に利用されている。

またカラー感光材料では、一般に色増感の目的 で増感色素が用いられる。特に高感化をめざして、 高銀化又は高アスペクト比の平板粒子を用いる場 合、ハロゲン化銀表面に吸着した増感色素が、ハ

41623号公報に配載されている如き種々のメルカプト化合物、特別昭53-95630号公報に記載されている如きジスルフィド結合を有する化合物、特公昭53-9854号公報に記載されている如きチアゾリジン誘導体、特別昭53-9492で記載されている如きイソチオ尿素誘導体、特公昭45-8506号公報、特公昭49-26586号公報に記載されている如きチオアミド化合物、特別昭55-26506号公報に記載されている如きチオカルバミン酸塩類等があげられる。

これらの漂白促進剤の中には、確かに漂白促進 効果を有するものがあるが、その効果は必ずしも 十分ではなく、また特に漂白定着液中においては、 安定性が極めて悪く短時間に効果を失って実用に 適したものでは必ずしもなかった。

さらに、他の課白促進剤として、たとえば、米 国特許3.748.136号明細醇に記載されて いる如きオニウム化合物、特公昭54-1205 6 号公報に記載されている如きフェニレン連結アンモニウム塩、米国特許4、552、834号明 超雪に記載されている如きアミン化合物等がある。これらの化合物は漂白液や漂白定着液中で安定であるが、漂白促進効果が弱く、これらも必ずしも実用に適したものではなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

このように、これらの漂白促進剤の多くは必ず しも充分満足し得る漂白促進効果を奏せず、また、 漂白促進効果は優れていても、処理液中での安定 性に欠けるため処理液の有効寿命が短くなり長期 保存に耐え得ないという欠点を有するものが多い。

本発明の第1の目的は、毒性が低く公客防止の 要請に適合し、源白速度において優れたカラー写 真処理方法を提供することである。

本発明の第2の目的は、漂白剤として漂白力の 弱いもの、特に第2鉄イオン錯塩又は過硫酸塩を 用いる漂白処理もしくは漂白定者処理において他 の写真特性を悪化させずに漂白力を高める方法を 提供することである。

式中、nは1または2を扱わし、R, は炭素数3以上20以下の置換基を扱わし、Aはヘテロ環を完成させるための有機基を扱わし、XOはアニオンを扱わす。ただし分子内塩のときはXOは必要ない。

以下、一般式([) について詳しく説明する。 nはlまたは2を表わす。

R、は炭素数3以上20以下の置換基を表わす。 具体的には、置換あるいは無置換のアルキル基 (例えば、nープロピル、nーブチル、3一ヒド ロキシプロピル、ベンジル)、置換あるいは無置 換のアリール基(例えば、フェニル、p--ニトロ フェニル、p-クロロフェニル)、アルコキシカ ルボニル基(例えば、エトキシカルボニル)、ア カルボニル)、アルキル置換アミノ基、アシル カルボニル)、アルキル カルボニル)、アルキル カルボニルが、Nーヒドロキシエチルカルバ モイルは(例えば、ベンブイル)、Nーアルキルカルバ モイルはである。R、がベンゼン関で、マサップに 短取していてもよい。(例えばベンプォキサゾー 本発明の第3の目的は、本発明の化合物を感光 材料あるいは課白液もしくは源白定着液に含有せ しめた場合に課白速度を高めることができ、かつ 安定性のよい処理液を用いた漂白法を提供するこ とである。

本発明の第4の目的は、とくに撮影感度を有するカラー写真感光材料を迅速に漂白もしくは漂白 定着することのできる方法を提供することである。 (問題点を解決するための手段)

本発明の前記の諸目的は、露光されたハロゲン 化銀カラー写真感光材料を発色現像し、次いで漂 白処理及び定着処理するかまたは漂白定着処理す るカラー写真処理法において、下記の一般式 (1) で表わされる化合物の存在下で漂白処理または漂 白定着処理を行うことで達成された。

一般式(1)

ル環、ペンゾチアゾール環、キノリン環)。

Aはヘテロ機を完成させるための有機基を表わし、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、R. がベンゼン環のとき縮度してもよい。好ましい例としてAは5~6 過度をあげることができ、さらに好ましい例としてピリジン機をあげることができる。

R」としては、覆換もしくは無置換のアルキル、 またはアリール基が好ましい。特にアリール基た とえばフェニル基が特に好ましい。

R: の炭素数は、3~10が好ましく、特に3 ~7が好ましい。

また、nとしては合成上からlが好ましい。

Xはアニオンを衷わす。例えば、塩業イオン、 臭素イオン、ヨウ素イオン、硝酸イオン、硫酸イ オン、pートルエンスルホナート、オギザラート を衷わす。ただし、分子内塩のときは、Xは必要 がない

一般式(1)の化合物は漂白液や漂白定着液 (共に補充液でも可)もしくはそれらの前浴に添

特開昭64-29843 (4)

加するのが好ましいが、あらかじめ感光材料中に合有させておき漂白液や漂白定着液に持ち込ませることも可能である。漂白液、漂白定着液あるいはそれらの前浴に添加する場合の添加量としては好ましくは 1×10^{-2} から 1×10^{-1} mol $\angle\ell$ 、最も好ましくは 2×10^{-2} から 1×10^{-2} mol $\angle\ell$ である。感光材料内蔵の場合、 1×10^{-2} mol $\angle\ell$ である。感光材料内蔵の場合、 1×10^{-4} から 1×10^{-2} mol ℓ である。一般式(ℓ)の化合物は漂白促進剤として単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。

本発明の化合物のようなオニウム化合物を漂白 つまり、R,の依 促進剤として用いようとする試みはこれまでにも 低下につながり、 行なわれてきた。例えば米国特許3,748,1 ないと予想された 36号明細書にはオニウム化合物の例が挙げられ 想外に著しく漂に ており、さらにこの中から選択的な化合物として、 べきことである。 フェニレン連結アンモニウム塩が特公昭54-1 またR,の炭素 2056号公報に記載されている。また同様に選 の溶解性が大巾に 状的化合物として特開昭49-59644号公報 え故、R,として

に記載の化合物が挙げられるが、これらの明細書 に具体的に挙げられた化合物を用いてテストを行 なったところ漂白促進効果を示したものはわずか であり、その効果も極く小さなものであった。

そこで本発明者等は、さらに多くの化合物についてテストを行ない研究を重ねた結果、本発明の 化合物を見い出したのである。

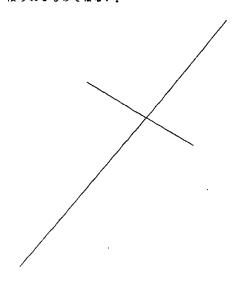
本発明化合物は、R.の炭素数が3以上20以下であることが特徴である。特公昭54-120 56号公報に記載されている化合物例は、R.はメチル基あるいは水素原子であり、このような化合物の漂白促進効果は極く小さなものであった。つまり、R.の炭素数を多くすることは溶解性の低下につながり、漂白促進効果の向上は期待されないと予想されたが、炭素数を3以上にすると予想外に著しく漂白促進効果が得られたことは驚くべきことである

またR:の炭素数が20をこえると化合物自体 の溶解性が大巾に低下する点で好ましくない。そ え故、R:として炭素数3以上20以下の置換基

を有することが重要である。

本発明化合物は特異的に大きな漂白促進能を有 し、しかも漂白液や漂白定者液中で安定で、現在 一般的に行なわれているような自動現像機を用い た長期連続処理にも充分使用可能である。

次に本発明の具体的化合物を記すが、これらに 限られるものではない。



特開昭64-29843 (5)

本発明の化合物の合成は一般によく知られた方法(例えば、参照 特公昭54-12056号公银)により容易に合成することができるが具体的方法を以下に記す。

化合物(4)の合成

pーキシリレンジクロリド12gと4ーベンジルビリジン25.5gをイソプロピルアルコール100 mt中に加え、30分加熱撹拌した。放冷後酢酸エチル100 mtを加え、生じた結晶を濾取した。エタノール700 mtから再結晶し、化合物(4)を得た。

21.5g(59%)

他の化合物も同様に合成できる。

本発明は脱银工程として漂白浴、漂白定者浴、 定者浴等を組み合わしたいかなる処理においても 効果を発揮する。脱銀工程としては例えば下記の ものが挙げられるが、これらに限定はされない。

No.1 漂白一定着

Na. 2 漂白-水洗-定着

No. 3 漂白-漂白定着

No. 4 漂白~漂白定着一定着

No. 5 定著一漂白定者

No.6 漂白定着

脱銀工程としては上記Na.6が最も好ましい。

また、脱銀工程は通常現像工程の後に行なわれるが、これらの間に水洗やリンス、漂白促進など の浴を設けても良い。

さらに、各工程は順流または向流の多段処理方式が好ましい。特に2段または3段の向流方式が好ましい。

本発明において、漂白液及び漂白定着液に用いられる漂白剤としては、公知のあらゆるものが使用可能であるが、特に、濃白液にはアミノポリカルボン酸第二鉄増塩及び過硫酸塩が好ましく、濃白定着液にはアミノポリカルボン酸第二鉄増塩は、第二鉄イオンとアミノポリカルボン酸又はその塩との指体であり、アミノポリカルボン酸の代表例としては以下の通りである。

A-1 エチレンジアミン四酢酸

A-2 ジェチレントリアミン五酢酸

A-3 1.3-ジアミノプロパン四酢酸

A-4 1.2-ジアミノプロパン四酢酸

A-5 エチレンジアミン・N- (β-オキシ エチル) - N, N', N'-三酢酸

A-6 ニトリロ三酢酸

A-8 イミノジ酢酸

A-9 ジヒドロキシエチルグリシン

A-10 エチルエーテルジアミン四酢酸

A-11 グリコールエーテルジアミン四酢酸

A-12 エチレンジアミンテトラプロビオン酸などを挙げることができるが、これらの例示化合物に限定されない。

これらの化合物の中では特にA-1~A-3、A-7、A-8、A-11が好ましい。

アミノポリカルポン酸第2鉄譜塩は錯塩の形で 使用しても良いし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、 塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウ

さらに、漂白液や漂白定着液中もしくはこれら の前沿中には本発明の漂白促進剤の他に従来漂白 促進剤として知られている化合物を添加すること ができる。このような漂白促進剤については、例 えば、米国特許第3、893、858号明細書、 ドイツ特許第1. 290. 812号明細書、英国 特許第1, 138, 842号明細書、特開昭53 -95630号公報、リサーチ・ディスクロージ + 一 第 1 7 1 2 9 号 (1 9 7 8 年 7 月 号) に記載 のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化 合物、特開昭50-140129号公報に記載の チアゾリジン誘導体、米国特許第3,706,5 61号明細書に記載のチオ尿素誘導体、特開昭5 8-16235号公報に記載の沃化物、ドイツ特 許第2, 748, 430号明細書に記載のポリエ チレンオキサイド類、特公昭45-8836号公 報に記載のポリアミン化合物などを用いることが できる。特に好ましくは英国特許第1、138、 842号明細書配載のようなメルカプト化合物が 好ましい。

ム、燐酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸を用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。 錯塩の形で使用する場合は、1種類の錯塩を用いてもよい。一方、第2鉄塩とアミノポリカルボン酸を用いて溶液中で錯塩を形成する場合は第2鉄塩を1種類又は2種類以上使用してもよい。更にアミノボリカルボン酸を1種類又は2種類以上使用してもよい。また、いずれの場合にも、アミノボリカルボン酸を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いるのが好ましい。

アミノポリカルボン酸及びその第二鉄錯塩は通 常、アルカリ金属塩やアンモニウム塩の形で使用 するのが好ましく、特にアンモニウム塩が溶解性 の点で好ましい。

また上記の第2鉄イオン錯体を含む漂白液又は 源白定者液には鉄以外のコバルト、銅等の金属イ オン錯塩が入っていてもよい。

過硫酸塩としてはアンモニウム塩、カリウム塩、 ナトリウム塩、などが挙げられる。

これらの漂白促進剤は本発明の漂白能を有する 処理液の前浴に添加して使用することもできる。

本発明を構成する課白液には、漂白剤及び上記化合物の他に、臭化物、例えば臭化カリウム、臭化サトリウム、臭化アンモニウム以塩化アンモニウムは塩化アンモニウムなどの再ハロゲン化剤を含むことができる。再ハロゲン化剤の濃度は漂白液1 ℓ あたり 0.1~5 モル、好ましくは0.5~3 モルである。硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、酢酸カリウム、静酸 かん、炭酸ナトリウム、酢酸 かん、皮酸 かりん、皮酸 かりん、皮酸 かりん、皮酸 かりん、皮酸 かりん、皮酸 かりん、皮酸 大トリウム、 複酸 などの P H 級 街路を有などの A 接頭 以上の無機 酸、有機 酸及び これらの塩 加速 常濃白液に用いることが公知の添加剤を添加する。

本発明において、漂白液 1.2 当りの漂白剤の量は0.05モル ~ 1 モルであり、好ましくは 0.1モル ~ 0.5 モルである。

また漂白液のp H は、漂白剤がアミノポリカルポン酸第二鉄塩の場合 4.0~ 8.0、特に5.0~6.5になることが好ましく、過硫酸塩の場合0.5~8.0、好ましくは 2.0~ 4.0である。漂白液の温度は 10~60でで処理可能であるが好ましくは30~50で、より好ましくは35~45でである。 漂白液の補充量は感光材料1 m あたり50~200 m が好ましいがより好ましくは100~50 m である。

本発明において漂白定着液 1 ℓ 当りの漂白剤の 量は0.05モル~ 0.5モルであり、好ましくは 0.1 モル~ 0.4モルである。

また漢白定着液中には定着剤としてチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウムの如きチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カリウムの如きチオシアン酸塩、チオ尿素、チオエーテル等を用いることができる。これら定着剤の量は漂白定着液1ℓ当り0.3モル、好ましくは0.5モル

報に記載されたような漂白ー漂白定着工程にも使用できる。この場合、漂白液または漂白定着液の 片方に添加しても良いし、両方に添加しても良い。

本発明の処理方法において定着液には前記課白 定着液に含まれる化合物を全て含むことができる。

定着液のpHは3.0~9.0、好ましくは5.0~8.0、処理時間は20秒~10分が好ましく、30秒~4分がより好ましい。含まれる定着剤の好ましい濃度及び好ましい温度は前配膜白定着液と同じである。

漂白、漂白定着または定若工程のすぐ後に水洗または安定化工程が続く場合、これらのオーバーフロー液の一部または全部を漂白、漂白定着、定者などの処理液へ導入することが好ましい。

本発明に使用されるカラー現像液中には、公知の芳香族第一級アミンカラー現像主薬を含有する。 好ましい例はP-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるも のではない。

D-! N. N-ジエチル-p-フェニレンジア

~ 2 モルである。

以上の源白剤、定着剤のほか源白定着液には前 記源白液中に含まれる化合物が含まれてよい。

環白定着液には、保恒剤としての亜磁酸塩、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸フンモニウム及び、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルデヒド化合物の重亜硫酸塩付加物、例えばアセトアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどを含有させることができる。 更に、各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤、ポリビニルビロリドン、メタノール等の有機溶剤を含有させることができる。

源白定者液の p H は 4.0~ 9.0、好ましくは 5.0~ 8.0、より好ましくは 6.0~ 7.5である。

また、漂白定著液の好ましい温度範囲は漂白液の場合と同じである。

漂白定着液の補充量としては感光材料1 ml あたり300 ml から300 ml か好ましいが、より好ましくは300 ml から1000 ml である。

本発明の化合物は特開昭61-75352号公

ミン

- D-2 2-アミノ-5-ジェチルアミノトルエ ン
- D-3 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラ ウリルアミノ)トルエン
- D-4 4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキ シエチル) アミノ) アニリン
- D-5 2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ) アニ
- D-6 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタンスルホンアミド) エ チル)-アニリン
- D-7 N-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニルエチル)メタンスルホンアミド
- D-8 N. N-ジメチル-p-フェニレンジア ミン
- D-9 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン
- D-10 4-アミノー3-メチル-N-エチルー

N-β-エトキシエチルアニリン
D-11 4-アミノ-3-メチル-N-エチルN-β-ブトキシエチルアニリン

上記 p - フェニレンジアミン誘導体のうち特に 好ましくは例示化合物 D - 5 である。

又、カラー現像液には保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、 重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ 亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫 酸付加物を必要に応じて添加することができる。 しかしながら、カラー現像液の発色性向上のため には亜硫酸イオンは実質的に含有しない方が好ま しい。ここでいう"実質的に含有しない"とは、 カラー現像液1 ℓ 当り、亜硫酸ナトリウム換算で

リアミン類、同61-197760号記載のニトロキシラジカル類、同61-186561号、及び61-197419号記載のアルコール類、同61-198987号記載のオキシム類、及び同61-265149号記載の3級アミン類を使用するのが好ましい。

その他保恒剤として、特開昭57-441148

号及び同57-53749号に記載の各種金属類、特開昭59-180588号記載のサリチル酸類、特開昭54-3532号記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。特に芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。

本発明に使用されるカラー現像液は、好ましくは P H 9 ~ 1 2、より好ましくは 9 ~ 11.0であり、そのカラー現像液には、その他に既知の現像液成分の化合物を含ませることができる。

上記pHを保持するためには、各種緩衝剤を用

0.5g/l以下、好ましくは 0.2g/l以下、より好ましくは、全く、含有しないことである。

又、前記カラー現像主薬を直接、保恒する化合 物として、各種ヒドロキシルアミン類、特願昭 6 1-186559号記載のヒドロキサム酸類、同 61-170756号記載のヒドラジン類や、ヒ ドラジド類、同61-188742号及び同61 - 203253号記載のフェノール類、同61-188741号記載のαーヒドロキシケトン類や α-アミノケトン類、及び/又は、同61-18 0616号記載の各種糖類を添加するのが好まし い。又、上記化合物と併用して、特願昭61-1 47823号、同61-166674号、同61 -165621号、同61-164515号、同 61-170789号、及び同61-16815 9号等に記載のモノアミン類、同61-1735 95号、同61-164515号、同61-18 6560号等に記載のジアミン類、同61-16 5621号、及び同61-169789号記載の ポリアミン類、同61-188619号記載のポ

いるのが好ましい。

設街割の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭 関カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三カリウム、リン酸ニナトリウム、リン酸ニカリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム、 のーヒドロキシウの酸ナトリウム(5ースルホーリー・アロキシウの医療・アース・アールでは、カーのでは、カーのでは、これのの化合物に限定されるものではない。

該援街剤のカラー現像液への添加量は、 0.1モル/ℓ以上であることが好ましく、特に 0.1モル/ℓ ~ 0.4モル/ℓ であることが特に好ましい。 ←の他、カラー現像液中にはカルシウムやマグ ネシウムの沈澱防止剤として、あるいはカラー現 像被の安定性向上のために、各種キレート剤を用いることができる。

キレート剤としては有機酸化合物が好ましく、 例えばアミノポリカルポン酸類、有機ホスホン酸 類、ホスホノカルポン酸類をあげることができる。 以下に具体例を示すがこれらに限定されるもので はない。

国特許第2.494.903号、同3.128.182号、同4.230.796号、同3.253.919号、特公昭41-11431号、米国特許第2.482.546号、同2.596.926号及び同3.582.346号等に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3.128.183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3.532.501号等に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニルー3-ビラブリドン類、イミダブール類、等を必要に応じて添加することができる。

本発明においては、必要に応じて、任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、 塩化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの 如きアルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防 止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、 例えばベンプトリアゾール、6ーニトロベンズイ ミダゾール、5ーニトロイソインダゾール、5ー メチルベンプトリアゾール、5ーニトロベンプト これらのキレート列の添加量はカラー現像液中 の金属イオンを封鎖するのに充分な量であれば良い。例えば1 2 当り 0.1g~10 g程度である。

カラー現像液には、必要により任意の現像促進 剤を添加することができる。しかしながら、本発 明のカラー現像液は、公害性、調液性及び色汚染 防止の点で、ベンジルアルコールを実質的に含有 しない場合が好ましい。ここで「実質的に」とは 現像液1 ℓ 当たり2 x 以下、好ましくは全く含有 しないことを意味する。

その他現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3、813、247号等に表わされるチオエーテル系化合物、特開昭52-4982号のようでは、特別昭50-15554号に表わされるリーフェニレンジアミン系化合物、特開昭50-15554号に表わされるリーフェニレンジアミン系化合物、特開昭50-15554号に表わされる4級アンモニウム塩類、米

リアゾール、5 ークロローベンゾトリアゾール、2 ーチアゾリルーベンズィミダゾール、2 ーチア ゾリルメチルーベンズィミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如 き合窒素へテロ環化合物を代表例としてあげるこ とができる。

本発明に使用されるカラー現像液には、競光増白剤を含有してもよい。 盤光増白剤としては、 4 . 4 ^ ージアミノー 2 . 2 ^ ージスルホスチルベン 系化合物が好ましい。添加量は 0 ~ 5 g / ℓ 好ましくは 0.1g ~ 4 g / ℓ である。

又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリー ホスホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボ ン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。

ð.

又、カラー現像浴は必要に応じて2 浴以上に分割し、最前浴あるいは最後浴からカラー現像補充 液を補充し、現像時間の短縮化や補充量の低減を 実施しても良い。

本発明の処理方法はカラー反転処理にも用いうる。本発明ではこのときに用いる黒白現像液として通常知られているカラー写真感光材料の反転処理に用いられる場合第1現像液と呼ばれるものもしくは、黒白感光材料の処理に用いられるものが使用できる。また一般に黒白現像液に添加されるよく知られた各種の添加剤を含有せしめることができる。

代表的な添加剤としては、1-フェニル-3-ヒランリドン、メトールおよびハイドロキノンのような現像主策、亜硫酸塩のような保恒剤、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリから成る促進剤、臭化カリウムや、2-メチルベンツイミダゾール、メチルベンツチアゾール等の無機性もしくは、有機性の抑制剤、ポ

等に記載の化合物を用いることもできる。

安定化工程に用いる安定液としては、色素画像を安定化される処理液が用いられる。例えば、pH3~6の報街能を有する液、アルデヒド(例えば、ホルマリン)を含有した液などを用いることができる。安定液には、必要に応じてアンモニウム化合物、Bi、A2などの金属化合物、登光増白剤、キレート剤(例えば、1ーヒドロキシエチリデンー1、1ージホスホン酸)、殺菌剤、防ばい剤、硬膜剤、界面活性剤などを用いることができる。

また水洗工程や安定化工程は、多段向波方式が 好ましく、段数としては2~4段が好ましい。補 充量としては単位面積当り前浴からの持込畳の1 ~50倍、好ましくは2~30倍、より好ましく は2~15倍である。

これらの水洗工程もしくは安定化工程に用いられる水としては、水道水の他、イオン交換樹脂などによって Ca、Mg濃度を5 mg/ ll 以下に脱イオン処理した水、ハロゲン、紫外線殺菌灯等によ

リリン酸塩のような硬水飲化剤、微量のヨウ化物 や、メルカプト化合物から成る現像抑制剤をあげ ることができる。

本発明の処理方法は、前述した発色現像、漂白、 漂白定着などの処理工程からなっている。ここで、 漂白定着工程の後には、水洗及び安定化などの処理工程を行なうことが一般的に行なわれているが、 漂白定着工程後、実質的な水洗を行なわず安定化 処理を行なう簡便な処理方法を用いることもでき

水洗工程に用いられる水洗水には、必要に応じて公知の添加剤を含有させることができる。例えば、無機リン酸、アミノボリカルボン酸、有機リン酸等の硬水軟化剤、各種バクテリアや藻の増殖を防止する殺菌剤・防ばい剤(例えば、イソチアプロン、有機塩素系殺菌剤、ベンゾトリアゾール等)、乾燥負荷、ムラを防止するための界面活性剤などを用いることができる。または、L. E. West." Water Quality Criteria", Phot. Sci.and Eng., vol.9. Na.6, page 3 4 4 ~ 3 5 9 (1965)

り殺菌された水を使用するのが好ましい。

以上の感光材料の各処理工程において、自動現像機による連続処理を行なった場合、 落発による 処理液の滅縮が起きることがあり、特に処理量が 少ない場合や処理液の開口面積が大きい場合に 顕著となる。このような処理液の濃縮を補正するため、 適当量の水または補正液を補充することが好ましい。

本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用若しくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用若しくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーベーパー、カラーポジフィルム及びカラー反転ペーパー、直接ポジカラー感光材料等を代表例として挙げることができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、リサーチ・ディスクロージャー、vol. 176、item No. 17643、(i) 項に記載された方法を用いて調製することができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感 光材料には、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩 臭化銀および塩化銀のいずれのハロゲン化銀を用 いてもよい。

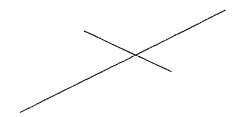
写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八 面体、十四面体のような規則的な結晶を有するい わゆるレギュラー粒子でもよく、また球状などの ような変則的な結晶形を持つもの、双晶面などの 結晶欠陥を持つものあるいはそれらの複合形でも よい。

ハロゲン化銀の粒径は、 0.1ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が1 0ミクロンに至る迄の大サイズ粒子でもよく、狭い分布を有する単分散乳剤でも、あるいは広い分布を有する多分散乳剤でもよい。

また単分散乳剤としては、平均粒子直径が約0.1ミクロンより大きいハロゲン化銀粒子で、その少なくとも約95 重量%が平均粒子直径の±40%内にあるような乳剤が代表的である。平均粒子直径が約0.25~2ミクロンであり、少なくとも約95 重量%又は数量で少なくとも約95%のハロゲン化銀粒子を平均粒子直径±20%の範囲

通常40モル%以下であり、好ましくは20モル %以下、より好ましくは15モル%以下である。 また、プリント用感光材料には塩化銀、臭化銀が 特に好ましい。

平板状粒子は均一なハロゲン組成からなるものであっても異なるハロゲン組成を有する2以上の相からなるものであってもよい。例えば、沃臭化銀を用いる場合、この沃臭化銀平板状粒子はそれぞれ沃化物合有量の異なる複数の相からなる層状構造を有するものを用いることもできる。特開昭58-113928号あるいは特開昭59-99433号等において、平板状ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成およびハロゲンの粒子内分布の好ましい例が記載されている。



内としたような乳剤を本発明で使用できる。

結晶構造は一機なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなる物でもよく、層状構造をなしていてもよい。これらの乳剤粒子は、英国特許第1、027、146号、米国特許第3、505、068号、同4、444、877号および特開昭60-143331号等に開示されている。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤に平板状位子を用いることによって、増感色素による 色増感効率の向上を含む感度の向上、感度の粒状 性の関係の改良、シャープネスの改良、現像進行 性の改良、カバリングパワーの向上、クロスオー バーの改善などが達成できる。ここで平板状ハロ ゲン化銀粒子とは、その直径/厚みの比が5以上 のものであり、例えば8を越えるものや5以上8 以下のものがある。

高感度感光材料に用いるものには沃臭化銀が特に好ましい。沃臭化銀の場合、沃化銀含有量は、

本発明における平板状ハロゲン化銀粒子の好ましい使用方法としては、リサーチ・ディスクロージャーM22534(1983年1月)、同M25330(1985年5月)に詳細に記述されており、そこでは例えば平板状粒子の厚みと光学的性質の関係に基づいた使用法が開示されている。

次に、ハロゲン化銀粒子形成の熟成を促進するにはハロゲン化銀溶剤が有用である。例えば熟成を促進するのに過剰量のハロゲンイオンを反びが出いる。ハロゲン化銀溶剤としている。ハロゲン・ロックでは、アンモニアの表は、アンモニアの表は、アンス・ロックにないでは、アンス・ロックには、アンス・ロックには、アンス・ロックには、アンス・ロックには、アンス・ロックには、アンス・ロックには、アンス・ロックには、アンス・ロックには、アンス・ロックには、アンス・ロックには、関特に対しては、対し、ロックに対し、は、関特に対し、は、関特に対し、ロックには、ロックに対し、ロックには、ロックは、ロッのは、ロックには、ロックには、ロッのには、ロッのには、ロッのには、ロッのには、ロッのには、ロックには、ロッのには、ロ

戦されるような常用されるチオエーテル熱成剤を 用いることもできる。あるいは特別昭53-82 408号、同53-144319号に開示されて いるようなチオン化合物を用いることもできる。

ハロゲン化銀乳剤は遺常は化学的に増感される。 化学増感は最適には、金化合物とチオシアネート 化合物の存在下に、または米国特許第3,857, 711号、同4,266,018号および同4, 054,457号に記載される硫黄含有化合物も しくはハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化 合物などの硫黄含有化合物の存在下に行う。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、 メチン色素類その他によって分光増感されてもよ い。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシア ニン色素、および複合メロシアニン色素に属する 色素である。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。 増感色素とともに、それ自身分光増感作用を

ウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3 - ピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤には、 感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中 のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化さ せるなどの目的で、種々の化合物を含有させるこ とができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾ チアゾリウム類、ニトロイミダゾール類、ニトロ ベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾー ル類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプト チアゾール類、メルカプトペンゾチアゾール類、 メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチ アジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾ トリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、 メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニルー 5ーメルカプトテトラゾール) など;メルカプト ピリミジン類;メルカプトトリアジン類;例えば オキサゾリンチオンのようなチオケト化合物;ア ザインデン類、例えばトリアザインデン類、テト

持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に 含んでもよい。

これらの色素などとしては、リサーチ・ディスクロージャー、vol.176、[tem Na 17643、IV (1978年12月) に記載されたものを用いうる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を分光増感する際には、乳剤調製のどの段階でも行なうことができる。米国特許第4.183.756号および同4.225.666号では、ハロゲン化銀粒子形成の安定な該の形成以後に分光増感色素を乳剤に添加することにより、写真感度の増加やハロゲン化銀粒子による分光増感色素の吸着の強化などの利点があることが開示されている。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上 昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で たとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエー テル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエー テル化合物、チオモルフォリン類。四級アンモニ

ラアザインデン類(特に 4 ーヒドロキシ置換(1.3,3 a.7)テトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類など;ペンゼンチオスルフォン酸、ペンゼンスルフィン酸、ペンゼンスルフィン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD)Mal7643、VI-C~Gに記載された特許に記載されている。色素形成カプラーとしては、減色法の三原色(すなわち、イエロー、マゼンタおよびシアン)を発色現像で与えるカプラーが重要であり、耐拡散性の、4当量または2当量カプラーの具体例は前述RD17643、VI-CおよびD項記載の特許に記載されたカプラーの外、下記のものを本発明で好ましく使用できる。

本発明に使用できるイエローカブラーとしては、 オイルプロテクト型のアシルアセトアミド系カブ ラーが代表例として挙げられる。その具体例は、

米国特許第2, 407, 210号、同第2, 87 5.057号および同第3.265.506号な どに記載されている。本発明には、二当量イエロ ーカプラーの使用が好ましく、米国特許第3.4 08.194号、同第3.447.928号、同 第3.933.501号および同第4,022. 620号などに記載された酸素原子離脱型のイエ ローカプラーあるいは特公昭55-10739号、 米国特許第4. 401. 752号、同第4. 32 6. 024号、RD18053(1979年4月)、 英国特許第1. 425. 020号、西独出願公開 第2, 219, 917号、同第2, 261, 36 1号、同第2, 329, 587号および同第2, 433、812号などに記載された窒素原子離脱 型のイエローカプラーがその代表例として挙げら れる。αーピパロイルアセトアニリド系カプラー は発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、 一方、αーペンゾイルアセトアニリド系カプラー は高い発色濃度が得られる。

本発明に使用できるマゼンタカブラーとしては、

許第3、369、879号記載のピラゾロベンズイミグゾール類、好ましくは米国特許第3、725、067号に記載されたピラゾロ(5、1-c)(1、2、4)トリアゾール類、リサーチ・ディスクロージャー24230(1984年6月)に記載のピラゾロテトラゾール類およびリサーチ・ディスクロージャー24230(1984年6月)に記載のピラゾロピラゾール類が挙げられる。発色医素のイエロー副吸収の少なさおよび光聖牢性の点で欧州特許第119、741号に記載のピラブロ(1、5-b)(1、2-b)ピラブール類は好ましく、欧州特許第119、860号に記載のピラブロ(1、5-b)(1、2、4)トリアゾールは特に好ましい。

本発明に使用できるシアンカプラーとしては、 オイルプロテクト型のナフトール系およびフェノ ール系のカプラーがあり、米国特許第2.474. 293号に記載のナフトール系カプラー、好まし くは米国特許第4.052.212号、同第4. 146.396号、同第4.228.233号お

オイルプロテクト型の、インダゾロン系もしくは シアノアセチル系、好ましくは5ーピラゾロン系 およびピラゾロトリアゾール類などピラゾロアゾ ール系のカブラーが挙げられる。5-ピラゾロン 系カプラーは3-位がアリールアミノ基もしくは アシルアミノ基で置換されたカプラーが、発色色 素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表 例は、米国特許第2.311.082号、同第2. 3 4 3, 7 0 3 号、同第 2, 6 0 0, 7 8 8 号、 同第2.908,573号、周第3.062.6 53号、同第3, 152, 896号および同第3, 936,015号などに記載されている。二当量 の5~ピラゾロン系カプラーの離脱基として、米 国特許第4、310,619号に記載された窒素 原子麒脱基または米国特許第4.351.897 号に記載されたアリールチオ基が好ましい。また 欧州特許第73,636号に記載のパラスト基を 有する5ーピラゾロン系カプラーは高い発色濃度 が得られる。

ビラゾロアゾール系カプラーとしては、米国特

よび同第4、296、200号に記載された酸素 原子離脱型の二当量ナフトール系カプラーが代表 例として挙げられる。またフェノール系カプラー の具体例は、米国特許第2,369,929号、 同第2.801.171号、同第2.772.1 62号、同第2、895、826号などに記載さ れている。湿度および温度に対し堅牢なシアンカ ブラーは、本発明で好ましく使用され、その典型 例を挙げると、米国特許第3,772,002号 に記載されたフェノール核のメター位にエチル基 以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカ プラー、米国特許第2, 772, 162号、同第 3. 758. 308号、同第4, 126, 396 号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3.329、729号 および特開昭59-166956号などに記載さ れた2、5-ジアシルアミノ置換フェノール系カ プラーおよび米国特許第3.446,622号、 同第4, 333, 999号、同第4, 451, 5 5 9 号および同第4、427、767号などに記

報された2-位にフェニルウレイド基を有しかつ 5-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カ プラーなどである。

発色色素が適度に拡散性を有するカブラーを併用して粒状性を改良することができる。このようなカブラーは、米国特許第4.366,237号などにマゼンタカブラーの具体例が、また欧州特許第96,570号などにはイエロー、マゼンタもしくはシアンカブラーの具体例が記載されていま

色素形成カプラーおよび上記の特殊カプラーは、二量体以上の重合体を形成してもよい。ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3、451、820号などに記載されている。ポリマー化マゼンタカプラーの具体例は、米国特許第4、367、282号などに記載されている。カップリングに伴って写真的に有用な残禁を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは前述のRD17643、VI~F項に記載された特許の

本発明に用いられる感光材料は、色カブリ防止 剤もしくは混色防止剤として、ハイドロキノン誘 導体、アミノフェノール誘導体、アミン類、没食 子酸誘導体、カテコール誘導体、アスコルピン酸 誘導体、無星色カブラー、スルホンアミドフェノ ール誘導体などを含有してもよい。

本発明に用いられる感光材料には、公知の退色 防止剤を用いることができる。公知の退色防止剤 としてはハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロ マン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロ マン類、p-アルコキシフェノール類、ピスフェ ノール類を中心としたヒンダードフェノール類、 没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、 アミノフェノール類、ヒンダートアミン類および これら各化合物のフェノール性水酸基をシリル化、 アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体 が代象例として挙げられる。

本発明に用いられる感光材料において、観水性 コロイド層中に紫外線吸収剤を添加することがで きる。 カプラーが有用である。

本発明の感光材料には、現像時に画像状に造核 剤もしくは現像促進剤またはそれらの前駆体を放 出するカプラーを使用することができる。このような化合物の具体例は、英国特許第2.097. 140号、同第2.131.188号に記載され ている。その他、特開昭60-185950号な どに記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、 欧州特許第173.302A号に記載の超脱後復 色する色素を放出するカプラーなどを使用することができる。

本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料中に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点有機溶媒の例は米国特許第2、322、027号などに記載されている。また、ラテックス分散法の工程、効果、合浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4、199、363号、西独特許出願(OLS)第2、541、274号および同第2、541、230号などに記載されている。

紫外線吸収剤の典型例はRD24239(19 84年6月)などに記載されている。

本発明に用いられる感光材料は塗布助剤、帯電 防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止および 写真特性改良(たとえば現像促進、硬調化、増感) など種々の目的で一種以上の界面活性剤を含んで およい。

本発明に用いられる感光材料は、フィルター染料として、またはイラジェーションもしくはハレーション防止その他種々の目的のために親水性コロイド層中に水溶性染料を含有してもよい。このような染料として、オキソノール染料、メロシアニン染料、アントラキノン染料、アゾタ料、アゾメチン染料、アントラキノン染料、アゾメチン染料、トリアゾールメタン染料、フタロシアニン染料も有用である。油溶性染料を水中油滴分散法により乳化して親水性コロイド層に添加することもできる。

本発明に用いられる感光材料において、観水性 有機コロイド層に写真用カブラーなど観油性の化 合物を導入する方法としては、水中油滴分散法、 ラテックス分散法、固体分散法、アルカリ分散法 など種々の方法を用いることができ、好ましい方 法は導入される化合物の化学構造と物理化学的性 質に応じて適宜選択することができる。

(実施例)

以下に本発明の実施例を示すが本発明はこれら に限定されるものではない。実施例中の本発明の 化合物は本文中の具体例の番号で表わした。

尚、実施例にて使用した比較化合物の構造は、 以下の通りである。

漂白促進剤

(A)

(米国特許3.748,136号記載の化合物)

(E)

(米国特許3893858号記載の化合物)

(F)

(G)

実施例-1

下望りを施した三酢酸セルロースフィルム支持 体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多 層カラー窓光材料Aを作製した。

(感光層の組成)

・ 遠布量はハロケン化銀およびコロイド銀については銀の8/㎡単位で表した量を、またカプラー、
添加剤およびゼラチンについては8/㎡単位で表

(B)

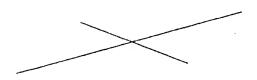
(特公昭54. -12056号記載の化合物)

(C)

(同上)

(D)

(特開昭53-95630号記載の化合物)



した量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	0.2
ゼラチン	1.3
E x M - 9	0.06
U V - 1	0.03
บ V - 2	0.06
U V - 3	0.06
S o 1 v - 1	0, 15
S o I v - 2	0.15
S o I v - 3	0.05
第2層(中間層)	
ゼラチン	1.0
U V - 1	0.03
E x C - 4	0.02
2 x F - 1	0.004
S o 1 v - 1	0.1
S o 1 v - 2	0.1

第3層(低感度赤感乳剂層)

沃奥化级乳刷 (Agl4 F	: 11.0∠ Ka A o I Fri	/厚み比 5.0)	
球相当径 0.5μ、球相当		/ 14 07 LL 0.07	建布银量 0.7
板状粒子、直径/厚み出		ゼラチン	1. 0
	· 设量 1, 2	E x S - 1	3 × 1 0 - 4
天臭化銀乳剤(A.g.l.3.4		E x S - 2	2. 3 × 1 0 - s
球相当径 0.3 μ、球相当	当径の変動係数15%、	E x C - 6	0.11
球形粒子、直径/厚み出	t 1.0)	E x C - 7	0.05
塗 1	5 銀量 0 . 6	E x C - 4	0.05
ゼラチン	1.0	S o 1 v - 1	0.05
E x S - 1	4 × 1 0 · •	S o I v - 3	0.05
E x S - 2	4 × 1 0 · 3	第5層(中間層)	
E x C - 1	0.05	ゼラチン	0.5
E x C - 2	0.50	C p d - 1	0.1
E x C - 3	0.03	S o 1 v - 1	0.05
E x C - 4	0.12	第6層(低感度緑感	乳剤層).
E x C - 5	0.01	沃莫化银乳剂(A	B 14モル%、コアシェル比
第 4 層 (高感度赤感乳剤層)		1:1の表面高。	A g ! 型、球相当径 0.5 μ、
沃臭化银乳剂 (Ag 16 F	・ル%、コアシェル比	球相当径の変動	係数15%、板状粒子、直径
1:1の内部高Ag [型	2、球相当径 0.7μ、	/厚み比 4.0)	
球相当径の変動係数 1 5	5 %、板状粒子、直径		塗布銀量 0.35
沃奥化銀乳剤(Agl3モ 球相当径 0.3μ、球相当 球形粒子、直径/厚み出	1径の変動係数25%、		0.5 5×10-4 3×10-4
	5銀體 0.20	E x S - 5	1×10-4
どうチン	1.0	E x M - 8	0.1
E x S - 3	5 × 1 0 · •	E x M - 9	0.02
E x S - 4	3 × 1 0 · ·	E x Y - 1 1	0.03
E x S - 5	1 × 1 0 - 4	E x C - 2	0.03
E x M — 8	0.4	E x M - 1 4	0.01
E x M - 9	0.07	S o 1 v - 1	0. 2
E x M - 1 0	0.02	S o 1 v - 4	0.01
E x Y - 1 1	0.03	第8層(中間層)	
S o 1 v - 1	0.3	ゼラチン	0.5
S o 1 v - 4	0.05	C p d - 1	0.05
第7階(高感度绿感乳剂層)		S o 1 v - 1	0.02
沃奥化銀乳剤(Ag I 4 モ	ル%、コアシェル比	第9層(赤感層に対す	する重層効果のドナー層)
1 : 3 の内部高Agl型	Q、球相当径 0.7μ、	沃奥化银乳剂(A)	8 1 2 モル%、コアシェル比
球相当径の変動係数20	%、板状粒子、直径	2:1の内部高	A g I 型、球相当径 1.0 u 、
/厚み比 5.0)		球相当径の変動(系数 1 5 %、板状粒子、直径

塗布銀量

0.8 /厚み比 6.0)

· 特開昭 64-29843 (19)

塗布銀畳 0.35 沃臭化銀乳剤(Agl2モル%、コアシェル比 1:1の内部高Ag I型、球相当径 Q.4 u、 球相当径の変動係数20%、板状粒子、直径 /厚み比 6.0)

							塗布銀量		0.	2	0
	F.	ラ	チ	ン					0		5
	E	x	s	_	3			8	× 1	0	- •
	E	x	Υ	-	1	3			0.	ı	ı
	Ε	x	M	-	1	2			0.	0	3
	E	x	М	-	1	4			0.	l	0
	S	0	ı	v	-	1			0.	2	0
Ä	1	0	M	(1	エローフィ	ルター層)				
	黄(Ē	2	u	1	ド銀			0.	0	5
	F.	ž	チ	ν					0		5
	C	P	d	-	2				0.	1	3
	s	0	l	v	-	1			0.	1	3
	C	P	d	-	1				0.	ı	0

第11層(低感度青感乳剂層)

沃奥化銀乳剤 (Ag14.5モル%、均一Ag1型、

球相当径 0.7μ、球相当径の変動係数 1.5%、 扳状粒子、直径/厚み比 7.0)

塗布銀量

0.3

沃臭化銀乳剤(Agl3モル%、均一AgI型、 球相当径 0.3μ、球相当径の変動係数25%、 板状粒子、直径/厚み比 7.0)

速布銀量 0.15 0.5 ゼラチン

2 × 1 0 · 4 E x S - 6 0.05 E x C - 1 6

0.10 E x C - 2

0.02 E x C - 3

0.07 E x Y - 1 3 1.0 E x Y - 1 5

0.20 S o 1 v - 1

第12層(高感度背感乳剤器)

沃臭化銀乳剤 (Ag I10モル%、内部高Ag I 型、球相当径 1.0μ、球相当径の変動係数25 %、多重双晶板状粒子、直径/厚み比 2.0)

堂布銀燈 0.5

ゼラチン 0.5 E x S - 6 1 × 1 0 - • E x Y - 1 5 0.20 $E \times Y - 1 3$ 0.01 S o 1 v - 1 0.10 第13層(第1保護層) ゼラチン 0.8 U V - 4 0.1 U V - 5 0.15

 $S \circ 1 v - 1$ 0.01

S o 1 v - 2 0.01

第14階(第2保護腦)

直径 1.5 μ

微粒子臭化银乳剤(Agl2モル%、均一Ag [型、球相当径0.07 µ) 0.5

ゼラチン 0.45

ポリメチルメタクリレート粒子

H - 10.4 Cpd-50.5 C p d - 60.5

各層には上配の成分の他に乳剤の安定化剤 Cpd-3 (0.04g/ml) 界面活性剤Cpd-4 (0.02g/㎡)を堕布助剤として添加した。

U V - 1

U V - 2

U V - 3

0.2

U V - 4

Ů V − 5

$$\begin{array}{c} C_z H_s \\ C_z H_s \end{array} > N \cdot CH = CH - CH - C \\ \\ C_z H_s \end{array}$$

S o I v - 1

S o I v - 2 フタル酸ジブチル

S o I v - 3

S o 1 v - 4

C p d - 5

C p d - 6

E x C - 1

E x C - 2

C p d - 1

C p d - 2

C p d - 3

R = C.R.,

C p d - 4

E x C - 3

E x C - 4

E x C - 6

E x C - 9

E x C - 1 0

E x C - 7

E x C - 8

E x C - 1 1

E x M - 1 2

E x Y - 1 3

E x Y - 1 4

E x S - 1

E x S - 2

E x S - 3

E x Y - 1 5

E x C - 1 6

E x S - 4

E x S - 5

B x S - 6

H - 1

E x F - 1

以上の様にして作製した試料に色温度4800° K の光源で10 C M S の 群光を与え、以下に示す処理工程及び処理液にて処理を行なった。 尚、漂白液は表-1 の各促進剤を加えたもの及び何も加えないものをそれぞれ用いた。

処理工程

I	程	処理時間	温度
発色	現像	2分30秒	40 °C
瀮	白	1分30秒	40℃
定	苍	2分30秒	40℃
水	洗	1分30秒	40℃
安	定	30 ₺ ታ	40℃
QΣ	爆	1 分	3 0 0

アンモニア水			7	0	nd
硝酸アンモニウム		1	0	0	g
臭化アンモニウム	1	0	0	0	g
漂白促進剤(表1)					
水を加えて				1	e
рН			6	0	

(定着液)

トリウム塩

エチレンジアミン四酢酸二ナ

亜硫酸ナトリウム		4.	0 g	
チオ硫酸アンモニウム水溶液				
(70% w/v)	1 7	5.	0 🛋	
重亜硫酸ナトリウム		4.	6 g	
水を加えて		1.	0 2	
p H		6.	6	
(安定液)				

ホルマリン(37%w/v)

ポリオキシエチレンーpーモ ノノニルフェニルエーテル

(平均重合度10)

0.3 в

2.0 g

(発色現像液)

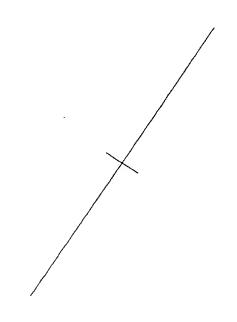
ジエチレントリアミン五酢酸		1		0	g
1 -ヒドロキシエチリデン-					
1. 1ージホスホン酸		2		0	g
亜硫酸ナトリウム		4		0	g
炭酸カリウム	3	0		0	g
臭化カリウム		1		4	g
沃化カリウム		1		3	ng
硫酸ヒドロキシアミン		2	•	4	g
4 - (N-I + ν - N - β -					
ヒドロキシエチルアミノ)					
- 2 -メチルアニリン硫酸					
塩		5		0	g
水を加えて				1	l
р Н	1	0		2	0
(漂白液)					
エチレンジアミン四酢酸第二		•			
鉄アンモニウム2水塩		1	2	0	g
エチレンジアミン四酢酸二ナ					
トリウム塩	1	0		0	g

水を加えて

1. 0 £

商、漂白液には表−1に記載した化合物を添加 し、それぞれの漂白促進能を残留級量の値で比較 した。残留銀量は螢光X線分析により求めた。

結果を表ししに示した。



*添加量5×10⁻³mol/2

処理地	源白促進剂。	残留银量(μg/cd)	残留银量の低下 (無添加との差:μ8/cml)	
1	_	21.5	_	比較例
2	(A)	20.2	1.3	~
3	(B)	20.5	1.0	
4	(C)	21.0	0.5	"
5	(1)	4.2	17.3	本発明
6	(2)	4.5	17.0	. "
7	(8)	4.1	17.4	
8	(12)	5.8	15.7	
9	(15)	6.1	15.4	
10	(18)	6.5	15.0	
11	(20)	4.7	16.8	

表一1からわかるように本発明の化合物を漂白促進剤として用いると、 迅速な脱銀処理が可能となる。

実施例-2

実施例-1の漂白液を以下の処方に変えた他は 全く同様のテストを行なったところ、同様な結果 が得られた。

(漂白液)

	ı		3	-	ジ	ァ	H	,	ブ		バ	ン	四								
		B	酸	第	2	鉄	7	ン	ŧ	=	ゥ	٨	塩					3	0	g	
	I	チ	レ	ン	ジ	ァ	š	ン	2	n	敝	绑	=								
		Ø	7	ン	ŧ	=	ゥ	٨	=	水	塩							9	0	g	
	ı	チ	レ	ν	ジ	ァ	š	ン	23	Ħ	酸	_	ナ								
		ŀ	ij	ゥ	<u>ہ</u>	塩										1	0		0	g	
	7	ン	ŧ	ニ	7	水	(2	7	%)						7		0	nd.	
	循	飯	ア	ン	ŧ	=	ゥ	<u>,</u>								1	0		0	g	
	臭	化	7	ン	ŧ	=	ゥ	7							1	0	0		0	g	
	瀮	Ė	Œ	進	抲	(嵏	. 1	Ø	各	化	습	物	及	U	無	搭	加)		
	水	を	加	ź.	τ														1	e	
	p	Н																5		5	
E	旝	64	-	3																	

実施例-1で作製した感光材料Aを実施例-1 と同様の露光を与え、下記に示す処理工程及び処 理液にて処理を行なった。尚、漂白定着液は表ー 2の各化合物を添加したもの及び何も添加しない ものをそれぞれ用いた。

处理工程

工程	処理	時間	温度
発色現在	2分:	30秒	40℃
课白定律	2	s) .	40℃
水 ≀	t 1分	30秒	40℃
乾 炸	1	分	℃00
色現像液)			

(発

実施例-1と同じ

(漂白定着液)

エチレンジアミン四酢酸第二

鉄アンモニウム二水塩

エチレンジアミン四酢酸二ナ

トリウム塩 亜硫酸ナトリウム

9.0g 12.0g

60.0g

チオ硫酸アンモニウム水溶液

(70% w/v)

2 4 0 🛥

漢白促進剤(表-2)

水を加えて

1.02

ρН

6.5

(水洗水)

ポリオキシエチレン-p-モ

ノノニルフェニルエーテル

(平均重合度 10) 0,3g

蒸留水を加えて

1 2

処理後、各試料の残留銀量を螢光X線分析法に

て測定した。

結果を表-2に示した。

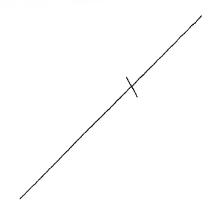


表 - 2 ·

→ 添加量 5 × 10-2 1/ £

処理Na	漂白促進剤*	残留级量(μg/cal)	残留銀畳の低下 (無添加との差:μg/cml)	
12	_	22.4		比較例
13	(A)	20.9	1.5	•
14	(B)	21.2	1.2	•
15	(C)	21.4	1.0	•
16	(1)	3.1	19.4	本発明
17	(4)	3.1	19.3	•
18	(8)	3.0	19.4	•
19	(12)	4.2	18.2	•
20	(15)	4.8	17.6	•
21	(18)	4.5	17.9	•
22	(20)	3.4	19.0	•

アンモニア水(27%)を用いてpH調整

実施例-3において漂白定着液に使用した漂白

促進剤の種類及び添加量を変えた以外は全く同様

のテストを行なった。それぞれに、使用した漂白 促進剤の種類、添加量及び残留銀量は表-3に示

1 2

表 - 2 からわかるように本発明の化合物を用いると漂白定者工程における脱銀を署しく促進できる

また、実施例-1の表-1との比較からわかるように、本発明の化合物による促進効果(促進剂無添加に対する残留観量の低下)は漂白定着液に用いた場合の方が漂白液で使用した場合よりも大きい。

実施例-4

実施例-3において、漂白定着液を以下の処方 に変えた他は全く同様のテストを行なったところ、 同様な結果が得られた。

(漂白定若液)

ジエチレントリアミン五酢酸

第二鉄アンモニウム塩

60.0g

ジエチレントリアミン五酢酸

5.0g

亜硫酸ナトリウム

12.0g

チオ硫酸アンモニウム水溶液

(70%w/v)

2 4 0 =

漂白促進剤(妻-2の各化合物及び無添加)

なくても効果は小さくなる。

· 実施例-6

水を加えて

ρН

実施例-5

した.

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布して多層カラー感光材料Bを作製した。

(感光層組成)

各成分に対応する数字は、 g / ㎡単位で表わした塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。 ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀 1 モルに対する塗布量をモル単位で示す。

(**試料B**)

第1層:ハレーション防止層

黒色コロイド銀

銀 0.18

ゼラチン

0.40

第2層;中間層

2. 5ージーt-ペンタデシ

ルハイドロキノン

0.18

E X - 1

0.07

EX-3

0.02

表 - 3

		A 3		
àn 198 M		漂 白 促 進)	Ħ	残留銀量
処理Na.	種類	添加量(mol/ℓ)	溶解性 *	(µ g/cd)
12	-	_	-	22.4
23	(4)	5 × 1 0 - •	0	21.8
24	-	1.5×10-3	0	15.6
25	-	5 × 1 0 - 5	0	14.0
26	-	1.5×10-4	Δ	13.0
27	*	5 × 1 0 - 4	×	10.6
28	-	1.5×10 ⁻³	0	5.2
29	~	5 × 1 0 - 3	0	3.0
30	-	1.5×10 ⁻²	0	5.5
31	•	5 × 1 0 - 8	Δ	14.0
32	•	1.5×10-1	×	20.0

* 〇:漂白定着液(40°C)に溶解

△:不溶分少々あり

×: 多量あり

表-3 からわかるように本発明の化合物は1. $5 \times 10^{-3} \sim 1$. 5×10^{-3} mol / ℓ の添加量で最も残留銀量が少なくなり、これより多くても少

特開昭 64-29843 (27)

E X - 1 2	0.002	平板状ヨウ臭化銀乳	剤(ヨウ化銀10モル%、平
U - 1	0, 06	均粒径 0.7μ、平	均アスペクト比 5.5、平均
U - 2	0.08	厚み 0.2μ)	12R 1.0
U - 3	0.10	增感色素 I	5. 1×10-5
н в s — 1	0.10	增感色素Ⅱ	1. 4×10-5
H B S - 2	0.02	· 增感色素 II	2. 3×10 ⁻⁴
ゼラチン	1 , 0 4	增感色素Ⅳ	3. 0 × 1 0 · s
第3層(第1赤感乳剤)	晋)	E X - 2	0.400
単分散ヨウ臭化銀乳	前(ヨウ化銀6モル%、平	E X - 3	0.050
均粒径 0.6 μ、粒	怪に関する変動係数0.15)	E X - 1 0	0.015
	銀 0.55	ゼラチン	1.30
增盛色素 I	6. 9×10 ⁻³	第5層(第3赤感乳剤	751)
增感色素 Ⅱ	1. 8 × 1 0 - 5	ヨウ臭化観乳剤(ヨ	ウ化银16モル%、平均粒
增感色素皿	3, 1×10-4	径 1.1μ)	銀1.60
增感色素 IV	4. 0 × 1 0 - 3	增感色素IX	5. 4×10-3
E X - 2	0.350	增感色素Ⅱ	1. 4×10-5
H B S - 1	0.005	增感色素皿	2. 4×10-4
E X - 1 0	0.020	增感色素Ⅳ	3. 1×10 ⁻⁸
ゼラチン	1.20	E X - 3	0.240
第4層(第2赤感乳剤	周)	E X - 4	0.120
H B S - 1	0.22	H B S - 4	0.010
H B S - 2	0.10	ゼラチン	0.75
ゼラチン	1.63	第8層(第2級感乳剤	曆)
第6層(中間層)		単分散ヨウ臭化級乳	荊(ヨウ化银9モル%、平
E X - 5	0.040	均粒径 0.7μ、粒	径に関する変動係数0.18)
H B S - 1	0.020		跟 0.80
E X - 1 2	0.004	增感色素 V	2. 1 × 1 0 - s
ゼラチン	0.80	增感色素 VI	7. 0 × 1 0 - s
第7層(第1緑感乳剤	曆)	增感色素VI	2. 6 × 1 0 - 4
平板状ヨウ臭化銀乳	剤(ヨウ化銀6モル%、平	E X - 6	0.180
均粒径 0.6μ、平	均アスペクト比 6.0、平均	E X - 8	0.010
厚み0.15)	銀 0.40	E X - 1	0.008
增感色素 ∨	3. 0 × 1 0 - 3	E X - 7	0.012
增感色素 VI	1. 0 × 1 0 - 4	H B S - 1	0.160
增感色素VI	3. 8 × 1 0 -4	H B S - 4	0.008
E X - 6	0.260	ゼラチン	1.10
E X - 1	0.021	第9層(第3級感乳剂	1 PBI)
E X - 7	0.030	ヨウ臭化銀乳剤(ヨ	ウ化銀12モル%、平均粒
E X - 8	0.025	径 1.0 //)	设 1.2
H B S - 1	0.100	增感色素V	3. 5 × 1 0 - *

持開昭64-29843 (28)

		持開昭	64-29843 (28)
增感色素VI	8. 0 × 1 0 - 1	H B S - 1	0.28
增感色素VI	3.0×10^{-4}	ゼラチン	1. 28
E X - 6	0.065	第12層(第2脅感乳剂層)
E X - 1 1	0.030	単分散ヨウ臭化銀乳剤(ヨウ化銀10モル%、
E X - 1	0.025	平均粒径 0.8μ、粒径	に関する変動係数0.16)
H B S - 1	0.25		疑 0.45
H B S - 2	0.10	增感色素Vii	2.1×10^{-4}
ゼラチン	1.74	E X - 9	0.20
第10層(イエローフィ)	ルター磨)	E X - 1 0	0.015
黄色コロイド銀	銀 0.05	H B S - 1	0.03
E X - 5	0.08	ゼラチン	0.46
H B S - 3	0.03	第13階(第3骨感乳剂層	,
ゼラチン	0.95	ヨウ臭化銀乳剤(ヨウ化	銀14モル%、平均粒
第11層(第1青感乳剂)	5)	往 1.3 µ)	銀 0.77
平板状ヨウ臭化銀乳剤	(ヨウ化銀6モル%、平	增感色素证	2. 2 × 1 0 - 4
均粒径 0.6 μ、平均:	アスペクト比 5.7、平均	E X - 9	0.20
耳み0.15)	疑 0.24	H B S - 1	0.07
增感色素 VI	3. 5 × 1 0 - 4	ゼラチン	0.69
E X - 9	0.85	第14層(第1保護層)	
E X - 8	0.12	ヨウ臭化銀乳剤(ヨウ化	銀1モル%、平均粒径
0.07 μ)	125 0.5	BX-3;実施例1のB	x C ー 4 に同じ
U - 4	0.11	EX一4;実施例1のE	x C ー 7 に同じ
U — 5	0.17	EX-5;実施例1のC	p d ー 1 に同じ
H B S - 1	0.90	EX-6;実施例1のE	x C — 8 に同じ
ゼラチン	1.00	但し平均分子	量は30,000
第15層(第2保護層)		EX一7;実施例1のE	x M — 1 2 に同じ

ポリメチルアクリレート粒子

 (直径約 1.5 μ m)
 0.5 4

 S-1
 0.15

 S-2
 0.05

ゼラチン

各層には上記の成分の他に、ゼラチン硬化剤H

- 1 や界面活性剤を添加した。

U-1;実施例1のUV-1に同じ

U-2;実施例1のUV-2に同じ

U-3:実施例1のUV-3に同じ

Uー4:実施例1のUVー4に同じ

Uー5:実施例1のUVー5に同じ

EX-1:実施例1のExC-9に同じ

EX-2;実施例1のExC-2に同じ

EX-8:実施例1のExY-13に同じ

E X - 9 ; 実施例 1 の E x Y - 1 5 に 同じ

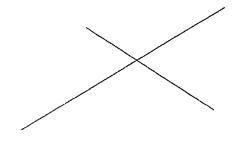
EX-10;実施例1のExC-16と同じ。

但LR = SCHCOOCH,

CH,

EX-11; 実施例 I の Ex C - 9 に 同じ

但しR **-** H



0.72

E X - 1 2

S-1:実施例1のCpd-5に同じ

S-2:実施例1のCpd-5に同じ

HBS-2:ジプチルフタレート

H B S - 3 ; ピス (2 - エチルエキシル) フタレ

HBS-4;実施例1のSolv-4に同じ

H-1:実施例1のH-1に同じ

IV

٧

VI

增感色素

I

П

VI.

V

X

特開昭64-29843 (30)

以上の様にして作製した試料に色温度4800°K の光源を用いて 2.5 CMSの露光を与え、以下に 示す処理工程及び処理液にて処理を行なった。尚、 漂白液及び漂白定着液は表-2の各促進剤をそれ ぞれ5×10-3mol/L添加した。実施例-3と 同様の脱銀テストを行なったところ同様な結果が 得られた。

-	-	_	10
₩.	+4	1.	14

I	程	処理時間	温度
発色	現像	2分30秒	40℃
課	白	30秒	38℃
漂白	定着	1 分	38℃
水	诜	1分	38℃
安	定	30 to	38 C
釳	燥	1 分	. 60°C

(発色現像液)

実施例-1と同じ

〈漂白液〉

エチレンジアミン四酢酸第二

120.08 鉄アンモニウム二水塩

エチレンジアミン四酢酸ニナ

トリウム塩		i	0.	0 g
臭化アンモニウム	1	0	0.	0 g
硝酸アンモニウム		1	0.	0 g
アンモニア水(27%)		1	5.	0 =
水を加えて			1.	0 2
р Н			6.	3

〈漂白定着液〉

エチレンジアミン四酢酸第二				
鉄アンモニウム二水塩		5	0.	0 в
エチレンジアミン四酢酸二ナ				
トリウム塩			5.	0 g
亜硫酸ナトリウム		ı	2.	0 в
チオ硫酸アンモニウム水溶液				
(70%w/v)	2	4	0.	0 🖈
アンモニア水(27%)			6.	0 m t
水を加えて			1.	0 &
рН			7.	2

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム

アンドハース社製アンパーライトIR-120B) ラー感光材料Cを作製した。 と、OH型アニオン交換樹脂(同アンパーライト 1R-400)を充塡した混床式カラムに通水し てカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3略 / ℓ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール 酸ナトリウム20 町/ Lと硫酸ナトリウム0.15 g / 2 を添加した。

この液のpHは 6.5- 7.5の範囲にあった。

(安定液)

ポルマリン(37%)

2.0 ≈4

ポリオキシエチレンーp-モ

ノノニルフェニルエーテル

(平均重合度10) 0.3g

エチレンジアミン四酢酸二ナ

トリウム塩 0.05 g

水を加えて 1.06

рΗ 5.0 - 8.0

実施例-7

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持 体上に、下記のような組成の各層よりなる多層カ

第1周:ハレーション防止層

黒色コロイド銀 0. 25 g/nf 紫外線吸収剤 U-1 0. 1 g / m² 第外線吸収剤 U-2 0. 1 g/ml 高沸点有機溶媒 011-1

ゼラチン 1. 9 g ∕ п

第2層:中間層-1

CpdD 10 nmg ∕ πੈ 高沸点有概溶媒 0 i 1 3 40 ncg ∕ nf ゼラチン 0. 4 g/m

第3層:中間周-2

ゼラチン

表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤

(平均粒径0.06μ、Αgl含量1モル%)

銀量 0.058/㎡ 0.48/ml

第4層:第1赤感乳剂層

増感色素S-1およびS-2で分光増感された 沃思化銀乳剤(平均粒径 0.2 μでAR 1 含量 5 モル%の単分散立方体と平均粒径 0.1 μ で

特開昭64-29843 (31)

		7,5	
A g ! 含量 5 モル%	の単分散立方体の1対1		銀費 0.4g/㎡
の混合物)	銀量 0.48/㎡	カプラー C-3	0.7 g/m²
カプラー C-1	0.2g/m²	ゼラチン	i. i g / m²
c - 2	0.05g/m²	第7層:中間層-3	
高沸点有傚溶媒 01	$1-1$ 0. $1 \propto / \pi^2$	染料 D−1	0.02 g/m²
ゼラチン	0.8g/ml	ゼラチン	0.6 g/m²
第 5 層:第 2 赤感乳剤層		第8層:中間層-4	
増感色素 S − 1 および	S-2で分光増感された	表面をかぶらせた微粒	子沃臭化银乳剂
沃臭化銀乳剂(平均	粒径 0.3μのAg [含量	(平均粒径0.06μ、)	A g l含量 l モル%)
4モル%の単分散立	方体乳剤)		銀量 0.05 g / ㎡
	銀量 0.4g/㎡	化合物 CpdA	0. 2 в ∕ п1
カプラー C-1	0.2g/m1	ゼラチン	1.0 в ∕ пі
C - 3	0.2 g/㎡	第9層:第1緑感乳剤層	
· C - 2	0.05g/ml	増感色素S-3および:	S-4で分光増感された
高沸点有機溶媒 〇 i	1 - 1 0 . 1 cc/ml	· 沃奥化银乳剤(平均制	宜径 0.2μ、Ag [含量
ゼラチン	0.8 в ∕ п1	5モル%の単分散立2	方体と平均粒径 0.1μ、
第6層:第3赤感乳剤層		A g I 含量 5 モル% 0	の単分散立方体の1:1
増感色素 S - 1 および	S-2で分光増感された	の混合物)	級量 0.5g/ml
沃奥化级乳剂(平均	粒径 0.4μのAg 1 含量	カプラー C-4	0.3g∕m²
2 モル%の単分散立	方体)	化合物 CpdB	0. 03 g ∕ п п
ゼラチン	0.5 g/mf	第13層:黄色フィルター	- 磨
第10層:第2綠感乳剤	æ	黄色コロイド銀	0. 1 g / m²
増感色素S-3および	S-4を含有する沃臭化	化合物 CpdA	001g/m²
银乳剂(平均粒径 0	.4μのAgI含量 5 モル	ゼラチン	1. 1 g / m²
%の単分散立方体)		第14周:第1青感乳剂品	i
	銀量 0.4 g / ㎡	増感色素S-5およびS	5 - 6 を含有する沃臭化
カプラ ー C - 4	0. 3 g ∕ пf	银乳剂 (平均粒径 0.	2μ、Αg I 含量 3 モル
化合物 CpdB	0.03 g/mt	%の単分散立方体乳剤	引と平均粒径 0.1μ、A
ゼラチン	0.6 g ∕ m²	g 1含量3モル%の当	1分散立方体乳剤との 1
第11階:第3級感乳剂	75	: 1 混合物)	级量 0.6g/㎡
増感色素S-3および	S-4を含有する沃臭化	カプラー C-5	0 . 6 g / m²
銀乳剤 (平均粒径 0	.5μ、アスペクト比5の	ゼラチン	0.8g/m²
A g I 含量 2 モル%	の平板状乳剤)	第15層:第2青感乳剂及	
	銀量 0.5g/m²	- 増感色素 S - 7 および S	
カプラー C-4	0.8g/m²	銀乳剂 (平均粒径 0.	
化合物 CpdB	0.08g/m	A g l 含量 2 モル%の	
ゼラチン	1.0 g/m²		銀量 0.4g/㎡
第12層:中間層-5	• **	カブラー C-5	0.3g/m²
染料 D−2	0.05g/nf	C - 6	0.3 g/m²
ゼラチン	0. 6 g ∕.πt	ゼラチン	0.9 g / m²
	0 6 7 1	6972	v. 38/ m

特開昭64-29843 (32)

第16屆:第3青感乳剂層

増感色素S-7およびS-8を含有する沃奥化 銀乳剤(平均粒径 1.0μ、アスペクト比7の

銀費

Ag【含量2モル%の平板状乳剤)

カプラー C-6

0.4g/m² 0.7 в / пі

ゼラチン

1. 2 g / m²

第17層:第1保護層

紫外線吸収剂 U-1

0.048/ml

U - 3

0.03 g/п

U - 4

0.03 g/п

U - 5

0.05g/ml

U - 6

0.05g/m

化合物 CpdC

0.8g/m²

染料 D−3

0.05g/m²

ゼラチン

0.7 g/п

第18層:第2保護層

表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤

(平均粒径0.06μ、AgΙ含量 1 モル%)

. 銀量 0.18/㎡

ポリメチルメタクリレート粒子

(平均粒径 1.5 u) 0. 1 g/㎡

メチルメタクリレートとアクリ .

ル酸の4:6の共重合体(平

均粒径 1.5 μ)

0. 18/n

シリコンオイル

0.03g/m²

フッ素含有界面活性剤 W-1

3 в / пใ

ゼラチン 0.8 g/m

各層には、上記組成物の他にゼラチン硬化剤H

- 1 および界面活性剤を抵加した。

R-C.H., R.-R.--C.H., (t)

C-2;上記C-1と同じ。

但しR = C, H,

C-3;上記C-1と同じ。

但し、R = C::H::, R:= H, R:=CN

C - 4

C - 5

C - 6

0 i 1 - 1 フタル酸ジプチル

リン酸トリクレジル O i 1 - 2

0 1 1 - 3

Cpd A

Cpd C

実施例1のCpd-6に同じ。

C p d D

S - 1

S - 2

U - 1

U - 2

U-3 ;実施例1のUV-1に同じ。

U-4 : 実施例1のUV-2に同じ。

U-5 ; 実施例 l の U V - 5 と同じ。 但 し R = C. a H a s

U-6 ;実施例1のUV-5に同じ。

S - 4

$$\begin{array}{c|c}
C_2H_3 & C_3H_3 \\
C & C & C \\
C & C & C \\
C & C & C &$$

S - 15

s - 6

D - 1

D - 2

D - 3

H - 1;

実施例1のH-1に同じ、

以上のようにして作製したハロゲン化銀カラー 写真感光材料 C を、色温度 4 8 0 0 ° K の光源で 10 CMSの露光をした後、以下の工程に従い処理 した。尚、漂白定着液には表-4に記載の漂白促 進剤を使用し、それぞれの脱銀促進性を比較した。

処理工程

I	2	時間	温度
第一	見像	6 分	38℃
第一章	水洗	45秒	38 ~
反	ŧź	45 -	38 ~
発色	見像	6分	38 -
漂白河	定着	4 -	38 -

第二水洗(1) 1分 38℃ 第二水洗(2) 1 -38 # 25 -2 ~ 50 -

各処理液の組成は、以下の通りであった。

〈第一現像液〉

トリウム塩

亜硫酸ナトリウム

=FJD-N, N, N-FJ メチレンホスホン酸・五ナ

ハイドロキノン・モノスルホ ン酸カリウム 2 0 g 炭酸カリウム

1-フェニルー4-メチルー 4-ヒドロキシメチルー3

ーピラゾリドン 臭化カリウム チオシアン酸カリウム ヨウ化カリウム

2.0 mg 水を加えて 1.02

ρН 9.60

pHは、塩酸又は水酸化カリウムで調整した。

(第一水洗液)

エチレンジアミンテトラメチ

2. 0 g レンホスホン酸 リン酸ニナトリウム 5.0g 水を加えて 1.02 рΗ 7.00

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

(反転液)

ニトリローN、N、Nートリ

メチレンホスホン酸・五ナ

トリウム塩 塩化第一スズ・二水塩 pーアミノフェノール

水酸化ナトリウム 8 g 水价的 15 ***

0. 1 g

水を加えて 1.02 6.00

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

2. 0 g

3 0 g

3 3 g

2. 0 π

2, 5 g

1.2 g

(発色現像液)

= F " D - N . N . N - F " メチレンホスホン酸・五ナ トリウム塩 2.0 в 亜硫酸ナトリウム 7.0g リン酸三ナトリウム・十二水 3 6 g

臭化カリウム 1.0 g ヨウ化カリウム 90 mg

水酸化ナトリウム 3.0g シトラジン酸 1.5 g

N-IFN-N-(B-Jg)

ンスルホンアミドエチル)

- 3 - メチルー 4 - アミノ

3, 6 - ジチアオクタンー 1,

アニリン硫酸塩

8 - ジオール 1.0g

水を加えて

1.02

1 1 g

ρН

1 1. 8 0

PHは、塩酸又は水酸化カリウムで調整した。

(源白定着液)

エチレンジアミン四酢酸第二 鉄・アンモニウム・二水塩 80 g エチレンジアミン四酢酸・二 ナトリウム・二水塩 5.0g チオ硫酸アンモニウム (70%w/v) 2 4 0 mt 亜硫酸ナトリウム 漢白促進剤(表-4) 水を加えて ρН 6.60

pHは、塩酸又はアンモニア水で調整した。

(第二水洗液)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム アンドハース社製アンパーライト I R-120B). と、OH型アニオン交換樹脂(同アンパーライト IR-400)を充塡した混床式カラムに通水し てカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3g ✓ ℓ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール 酸ナトリウム20昭/1と硫酸ナトリウム0.15g

/ℓを添加した。この液のpHは 6.5~ 7.5の範 囲にある。

(安定液)

ホルマリン (3 7 % w / v) 5. 0 ≠

ポリオキシエチレンーp-モ

ノノニルフェニルエーテル

(平均重合度10)

表 - 4

0.5 ≠

水を加えて

1.0 £

ρН

*添加量 5×10-3mol/£

	残留銀量 (μg/cal)	读白促進剂*	処理Na
比較例	52.0	_	33
-	50.3	(A)	34
	51.8	(B)	35
,	50.9	(C)	36
本発明	7.3	(2)	37
	7.0	(5)	38
•	6.9	(9)	39

7.4

(11)

各処理を行なった試料の残留銀量を發光X線法 で測定した。結果は表-4の通りで、反転カラー フィルムの潔白定着処理においても本発明の化合 物は大きな漂白促進能を示した。

実施例-8

以下の処理工程及び処理液を用いた他は実施例 - 7と全く同様のテストを行なった。

処理工程	星 時間	温度
第一現位	6 分	38℃
第一水池	t 45₽	•
反 •	ž 45 1 0	
発色現代	6 分	
漂白促进	45₺	•
課 É	1分	
第二水岩	£ 45₺	•
定者	§ 3 3)	•
第三水岩	2分	•
安饭	≧ 1 5)	-
吃 恕	t 2 5}	50℃

(第一現像液)

(第一水洗液)

《反転液》

(発色現像)

(定着液)

(安定液)

以上、実施例-7と同

(第二水洗液)及び (第三水洗液) は実施例 - 7

の(第二水洗液)と同

(漂白促進液)

エチレンジアミン四酢酸二ナ

トリウム塩

3. 0 g

漢白促進剤(表-5配敬の各化合物)

水を加えて	1. U E
p H	4.5
(漢白液)	•
過硫酸カリウム	3 3 в
塩化ナトリウム	18g
リン酸一ナトリウム	7.0g
リン酸(85%)	14.7g
水を加えて	· 1.0 £

ランニング処理に先だち(調液直後)、実施例 - I と同様の方法で脱級性を評価した。

表一6 処理工程

I	揺	処理時間	処理温度	タンケ 容量	補充量*
発色	見像	2.30秒	40°C	8 2	45≠
源白定	# 0	1分20秒	40°C	4 2 4	2 段向強方式
漂白定	着②	40₺	40℃	2 ₤-	25 ≈4
水洗	0	40₺	40℃	2 24	2段向流水洗
水洗	2	1分00秒	35℃	4 2-	20 = ₹
安	定	40秒	35 °C	2 2	20 ≠

★感光材料35m/m巾1m長さ当り

上記処理工程において、漂白定者①、②及び水洗①、②は②から①への向渡方式とした。次に用いた各処理液の組成を示す。

(発色現像液)

母液(g) 補充液(g)

ジエチレントリアミン

五酢酸

1.0 1.1

ъŀ

2.3

結果を表一5に示した。

表 - 5

◆添加量 5 × 10⁻³ e o 1 / ℓ

処理Na	源白促進剂*	残留级量 (μg/cml)	
41	-	103.5	比較例
42	(A)	103.6	
43	(B)	103.2	
44	(C)	103.1	•
45	(2)	9.2	本発明
46	(5)	8.1	~

表-5からわかるように、本発明の化合物は過 硫酸源白液を用いた処理においても大きな漂白促 進能を示した。

実施例-9

実施例-1で作製した感光材料Aを35m/m 市に切断し、1SO100の条件で像露光を与え た後、下記の処理工程及び処理液にて各議白定者 液についてそれぞれ別々にランニング処理を行な った。

1 ーヒドロキシエチリ

デンー1,1-ジホ

スホン酸	2.0	2.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	32.0
・ 臭化カリウム	1.4	0.7
沃化カリウム	1.3mg	-
ヒドロキシアミン硫酸		
塩 .	2.4	2.6
4 - (N-エチル-N		
-β-ヒドロキシエ		
チルアミノ)-2-		

メチルアニリン硫酸

塩	4.5	5.0
水を加えて	1 2	1 &
рН	10.00	10.05

(源白定着液)

母液(g) 補充液(g)

チオ吸酸アンモニウム

(70% w / v) 240 ml 260 ml

亜硫酸ナトリウム 18g 20g
エチレンジアミン四酢
酸第二鉄アンモニウ
ム・二水塩 90g 100g
エチレンジアミン四酢
酸ニナトリウム 2 水

9.0 g 10.0 g

1 2

漂白促進剂(表-7)

水を加えて. 1.2

p H 6.5 6.0

(水洗水)

水道水を両イオン交換樹脂(オルガノ鉤製アンパーライトMB-3)を充てんしたカラムに通水し、以下の水質としたのち、二塩化イソシアヌール酸ナトリウム0.02g/&を添加した。

カルシウム 1 mg/L以下 マグネシウム 0.5 mg/L以下 pH 6.5~ 7.3

〈安定液〉

表-7 *添加量 5 × 10⁻³ mo1/ L (母液、補充液とも)

処理Na	漢白促進剤。	残留銀1		
	in the lie pay	9>=>f 処理前	ランニング 処理後	
47	-	25.8	24.6	比較例
48	(D) ·	7.2	24.2	
49	(E)	5.9	24.5	•
50	(ዮ)	6.7	15.9	
51	(G)	7.1	18.0	. "
52	(1)	3.5	2.3	本発明
53	(4)	3.2	2.0	•
54	(15)	4.3	3.0	•

この結果からわかるように本発明の化合物は漂白定者液中で持続的に脱銀促進効果を有する。 実施例-10

下墜りを縮した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布して多層カラー感光材料Dを作製した。

(惡光曆組成)

母液(g) 補充液(g)

ホルマリン

(37% w/v) 2.0 m 3.0 m ≥

ポリオキシエチレンー

pーモノノニルフ

ェニルエーテル

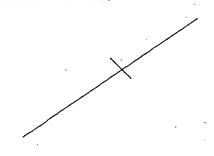
(平均重合度10) 0.3 0.45

水を加えて

1 2

各処理における処理量は30m/日とし、連続 6日間処理した。1日休止後、再び実施例-1と 同様の方法で脱級性を評価した。

枯果は没-7に示した。



各成分に対応する数字は、 g / ポ単位で表した 塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算 の塗布量を示す。ただし、増感色素については、 同一層のハロゲン化銀/モルに対する塗布量をモ ル単位で示す。

なお、沃臭化銀乳剤に記した変勢係数は粒径に 係る変勢係数である。また分散溶剤とは、同一層 内の疎水性耐拡散性化合物を分散するための高沸 点有機溶剤を意味する。

第1層(パレーション防止層)

20 1 / L / L / L / L / L / L / L / L / L /	
黒色コロイド観	0.2
ゼラチン	1. 0
紫外線吸収新UV-1	0.1
紫外線吸収剤 UV-2	0.1
繁外線吸収剂 U V - 3	0.1
分散溶剂 Oil-1	0.02
第2周(中間層)	
微粒子真化銀(平均粒径0.07μ)	0.15
ゼラチン	1.0

第3層(第1赤磁乳剂層)

持開昭64-29843 (38)

单分散沃臭化银乳剂(沃什	と銀2モル%、平均粒	カプラ ー Cp-3	0.05
径 0.3 µ、変動係数 1 9	1.5	カプラーCC-1	0.03
ゼラチン	0.9	カブラーD1R-1	0.01
增感色素 S - A	2. 0 × 1 0 -4	分散溶剤〇i1-2	0.1
增感色素 S − B	1. 0 × 1 0 -4	第5層(中間層)	
增感色素 S — C	0.3×10-4	ゼラチン	1.0
カプラーCp-1	0.5	化合物 C p. d - A	0.05
カプラーCC-1	0 . 2	分散溶剂 〇 1 1 - 2	0.01
カプラーD 1 R - 1	0.02	第6層(第1緑感乳剂層)	
カプラーDIR-2	0.01	单分散沃臭化银乳剂(沃化)	銀3モル%、平均粒
分散溶剤 0 1 1 - 1	0.1	径 0.3 4、変動係数19	%) 0.4
分散溶剤O11-2	0.1	单分散沃莫化银乳剂(沃化	銀6モル%、平均粒
第4層(第2赤感乳剂層)		径 0.5μ)	0.8
单分散沃奥化银乳剂(沃イ	と銀 5 モル%、平均粒	ゼラチン	1. 0
径 0.7 µ、変動係数 1 1	3 %) 1.2	增感色素 S − D	1 × 1 0 -4
ゼラチン	1.0	増感色素 S - B	4 × 1 0 - 4
增感色素 S A	3 × 1 0 -4	増感色素 S - F	1 × 1 0 -4
增感色素 S - B	1. 5 × 1 0 -4	カプラーCp-4	0.4
增感色素 S — C	0. 4 5 × 1 0 -4	カプラーCp-5	0.4
カプラ ー Cp-2	0.15	カプラ ー CC-2	0.1
カブラ ー DIR-3	0.05	单分散沃臭化银乳剂(沃化	銀6モル%、平均粒
分放溶剂 Oil-2	0.05	径 0.3 µ、変動係数 2 0	%) 0.4
第7層(第2縁感層)		单分散沃莫化银 乳剂(沃化	銀5モル%、平均粒
多分散沃奥化银乳剂(沃イ	と銀7モル%、平均粒	径 0.6 μ、変動係数 1.7	%) 0.4
径 0.8 µ、変動係数 1 5	5%) 0.9	ゼラチン	2.0
ゼラチン	0.9	增感色素S-G	1 × 1 0 -4
增感色素 S - D	0. 7×10-4	增感色素 S 一 H	1 × 1 0 - *
増感色素S-B	2. 8 × 1 0 - 4	カプラ ー Cp-6	. 0.9
増感色素S-F	0: 7 × 1 0 · ·	カプラ ー DIR-1	0.05
カプラーCp-5	0.15	分散オイルOi1-3	0.9
カプラ ー CC-2	0.05	第10層(第2青感乳剤層)	
カプラーDIR-3	0.01.	单分散沃奥化银乳剂(沃化	銀8モル%、平均粒
分散溶媒〇i1-1	0.08	径 1.5 μ、変動係数 1 4	%) 0.5
分散溶媒〇11-3	0.03	ゼラチン	0.5
第8層(イエローフィルター	- 周)	增感色素S−G	. 5 × 1 0 - 5
黄色コロイド銀	0.2	增感色素 S 一 H	5 × 1 0 - 3
ゼラチン	0.8.	カプラーCp-6	0.2
化合物 CpdA	0.2	カプラーDIR-1	0.02
分散溶剤Oil-1	0.1	分散溶媒 O i 1 - 3	0.01

特開昭64-29843 (39)

	ť	ラ	チ	ン								0		5	
	紫	外	線	吸	収	剤	Ų	ν	_	1		0		1	
	紫	外	绿	吸	収	栁	U	٧	-	2		0		1	
	杂	外	繰	吸	収	剤	U	٧	-	3		0		1	
	架	外	線	殁	収	舸	υ	٧	_	4		0		1	
	分	攸	容	娱	o	i	1	_	4		0		0	1	
A	1	2	層	(N	2	保	護	曆)					

微粒子臭化钡乳剂

(平均粒径0.07μ)

0.25

ゼラチン

0.5

ポリメチルメタクリレート粒子

(直径 1.5μ)

0.2

ホルムアルデヒド失活剤

C p d - B

その他、界面活性剤W-1、硬膜剤H-1を添 加した。

S - A

S-B;実施例 6 の増感色素皿に同じ

S-C:実施例6の増感色素』に同じ

s - D

Cp-1;実施例1のExC-1に同じ 但し、R. - Cl, R. - CN

C C - 1

D I R - 1

D I R - 2

D 1 R - 3

R-OCH.CH.CONHCH.CH.OCH.

Cァー6;実施例7のCー5と同じ、但し

0 i 1 - 1

0 i 1 - 2

Cp - 5

C C - 2

0 i 1 - 3

UVー1:実施例1のUVー2に同じ

U V - 2

U V - 3; 実施例1のU V - 1に同じ

U V - 4

特開昭64-29843 (41)

Cpd-A

C p d - B

W - 1

H-1

$$CH_{2} = CH - SO_{2} - CH_{2}$$

$$CH_{3} = CH - SO_{3} - CH_{3}$$

手続補正書

昭和63年/2月2至日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年等 願第185030号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の 処理方法

3. 補正をする者

事件との関係

脊許 出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地名 称(520)富士写真フイルム株式会社 代表者 大西 實

連絡先 〒106 東京都地区西麻布 2 丁目26番30 号 富士写真フィルム株式会社 東京本社 電話 (406) 2 5 3 7



実施例 - 3 において感光材料Aの代わりに以上の様にして作製した感光材料Dを用いて同様なテストを行なったところ同様な結果が得られた。

また、実施例 - 9 において、ランニング後の本 発明の処理液(Na 9 0 ~ 9 2)を用いて、像需光 した下配感光材料を処理したところ、脱銀が充分 行なわれ、良好な写真性が得られた。

富士写真フィルム製

スーパーH R 1 0 0、スーパーH R 2 0 0、 スーパーH R 4 0 0、スーパーH R 1 6 0 0、

小西六写真工業製

SRV100. SR200. SR400. S R1600.

イーストマンコダック製

V R G 1 0 0 . V R 2 0 0 . V R 4 0 0 . V

アグファ・ゲパルト製

XRS100, XR200, XR400.

スリーエム製

HR100, HR200, HR400

- 4. 補正の対象 明細答の「発明の詳細な説明」 の機
- 5. 補正の内容

明細帯の「発明の詳細な説明」の項の記載を下 記の通り補正する。

1) 第5頁30行目の

「/388#2特」を 「//388#2特」

と補正する。

2) 第14頁構造式(4)の

15-

と補正する。

3) 第43頁3行目の

「塩化銀、」の後に

「塩臭化鈕、」

を挿入する。

4) 第92頁表-3の

26	,	1.5×10-4	٠. ۵	13.0
27	,	5×10-4	×	10.6
	!		L	'

を

١	26	,	/ . 3×/0-4	0	/3.0	
	27		3×10-4	O.	10.6	
	L	L				ز

と補正する。